

Molekularer Transport in porösen Netzwerken - Adsorbentien, Katalysatoren

Haul, Robert

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1993 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.107-115



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

ROBERT HAUL

Molekularer Transport in porösen Netzwerken – Adsorbentien, Katalysatoren

Braunschweig, 12. November 1993*

1. Einführung

Poröse Feststoffe, wie Silikagel, Aktivkohle, Zeolithe, Pellets aus feinteiligen Oxiden oder keramische Materialien, spielen in der Technik eine große Rolle. Insbesondere handelt es sich dabei um Prozesse der Stofftrennung und der Heterogenen Katalyse. Beispiele sind die Trennung von Kohlenwasserstoffen in der Petrolchemie oder die Luftzerlegung durch Adsorptionsverfahren. Ferner katalytische Reaktionen, wobei poröse Feststoffe als Katalysator oder Träger für Katalysatoren dienen.

Entscheidend ist in allen Fällen die Größe und Zugänglichkeit der inneren Oberfläche der porösen Festkörper. Hierfür ist maßgebend die Porosität, die Verteilung der Porenweiten d_p , sowie die Porentextur und Vernetzung. Man unterscheidet Makroporen $d_p > 50$ nm, Mesoporen $2 < d_p < 50$ nm und Mikroporen $d_p < 2$ nm [1]. Typischerweise beträgt für mesoporöse Adsorbentien und Katalysatoren die spezifische Oberfläche 10 bis 200 m²/g. Poröse Feststoffe, wie Silikagel, können aus unregelmäßig verzweigten Netzwerken von Makro-, Meso- und Mikroporen bestehen. Andererseits können in kompaktierten Pellets mesoporöse Haufwerke von massiven Teilchen unterschiedlicher Größe und Gestalt vorliegen. Bei Pellets aus Zeolithen handelt es sich um Aggregate aus mikroporösen Kristalliten, die durch Bindemittel miteinander verbunden sind.

2. Transport-Mechanismen

Die Stofftrenn-Prozesse beruhen auf unterschiedlicher, relativ schwacher Physisorption der betreffenden Molekülararten an Porenoberflächen bzw. in Mikroporen. Bei heterogen-katalytischen Reaktionen ist mindestens einer der Reaktionspartner durch Chemisorption fester gebunden. Für die Kinetik der Prozesse ist bei Trennvorgängen der Stofftransport, bei der heterogenen Katalyse neben der chemischen Reaktion der hierdurch beeinflusste Stofftransport maßgebend.

* Vortrag vor der Klasse für Naturwissenschaften und Mathematik der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft am 12. November 1993.

Folgende Transport-Mechanismen sind zu unterscheiden:

1. *Makroporen*: Bei relativ hohen Stoffkonzentrationen, d. h. sehr kleinen mittleren freien Weglängen der Moleküle, $\lambda \ll d_p$, führen Stöße zwischen Molekülen zur viskosen Poiseuille Strömung.

2. *Mesoporen*: Bei entsprechend niedrigen Konzentrationen, d. h. $\lambda \geq d_p$, erfolgen bei weitem überwiegend molekulare Stöße mit Porenoberflächen unter Energieaustausch und dementsprechend willkürlicher Reflektion, sog. Knudsen Diffusion. Daneben können, abhängig von Konzentration und Temperatur, Moleküle an Porenwänden physisorbiert werden. Unter Aufnahme einer Aktivierungsenergie E^* können sie durch Platzwechsel diffundieren, sog. Oberflächendiffusion. Dabei ist die Verweilzeit der Moleküle am Adsorptionsplatz $t = t_0 \exp. (E^*/RT)$.

3. *Mikroporen*: In diesem Fall ist die Porenweite vergleichbar mit dem Moleküldurchmesser des Adsorptivs, so daß der Begriff Oberfläche seinen Sinn verliert. Vielmehr ist der Transport in Mikroporen eher mit der Diffusion in Festkörpern vergleichbar. Beispielsweise handelt es sich bei Zeolithen um aktivierte Platzwechselvorgänge von Molekülen in „Kanälen“ oder Durchtritt durch „Fenster“ zwischen „Käfigen“.

Die Stofftransportvorgänge werden beim Vorliegen eines Konzentrationsgradienten durch sog. Transport-Diffusions-Koeffizienten D charakterisiert. Erfolgt die Diffusion unter Gleichgewichtsbedingungen, so spricht man von Selbst-Diffusions-Koeffizienten \bar{D} . Der Zusammenhang zwischen beiden Diff.Koeff. ergibt sich daraus, daß die molekulare Platzwechsel-Wahrscheinlichkeit proportional zum lokalen Gradienten des chemischen Potentials ist. Dementsprechend kann eine Umrechnung von Transport- in Selbst-Diff.Koeff. durch einen thermodynamischen Faktor erfolgen.

Zur Messung des Stofftransports und der molekularen Beweglichkeit in porösen Festkörpern stehen eine Reihe von stationären und nicht-stationären Methoden zur Verfügung. Besonders wichtig sind Messungen der Permeation, sowie der Ad- und Desorptionskinetik. Zur Messung der Selbst-Diffusion dient vor allem die NMR Spektroskopie.

3. Beispiele für den Stofftransport in porösen Festkörpern

Für die technisch besonders wichtigen meso- und mikroporösen Adsorbentien und Katalysatoren sollen die Transportvorgänge an zwei typischen Beispielen erläutert werden.

1. *Mesoporöse Feststoffe*, wie Silikagel oder Pellets aus feinteiligen Oxiden. Als Beispiel möge eine frühere Untersuchung [2] dienen zur Diffusion von Benzol in einem zylindrischen, an den Stirnflächen zugänglichen Preßling aus kugelförmigen, röntgenamorphen SiO_2 Teilchen, Aerosil Degussa; Teilchengröße um 20 nm, Porosität des Preßlings 0,5, mittlere Porenweite 5 nm.

Aus Messungen von Adsorptions-Geschwindigkeiten mit einer Hochvakuum, automatisch registrierenden Mikrowaage wurden zunächst effektive Diff.Koeff. D_e ermittelt. Messungen der Permeation von nicht-adsorbiertem Helium ergaben durch Umrechnung auf die Molmasse des Benzols den Knudsen Diff.Koeff. D_K . Mit Hilfe von Adsorptionsisothermen wurden dann Oberflächen-Diff.Koeff. D^s ermittelt (Abb. 1). Dabei entspricht der Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ einer vollständigen Adsorptions-Monoschicht. Unter den angegebenen Bedingungen liegt D_e in der Größenordnung von 10^{-5} cm²/s bzw. 10^{-9} m²/s.

Auf der energetisch heterogenen Oberfläche werden zunächst Plätze mit größerer Adsorptionsenergie besetzt. Wegen der mit Θ zunächst abnehmenden Aktivierungsenergie für den Platzwechsel steigt D_e an. Andererseits nimmt die Zahl der freien Plätze auf der Oberfläche ab und dementsprechend durchläuft D_e ein Maximum bei Θ etwa 0.5. In Abb. 2 ist neben D_e der Verlauf von D^s angegeben, wobei die Oberflächendiffusion 60 bis 80 % des Stofftransports ausmacht. Ferner ist der Verlauf des Oberflächen-Selbst-Diff.Koeff. D^{s*} in Abhängigkeit von Θ veranschaulicht.

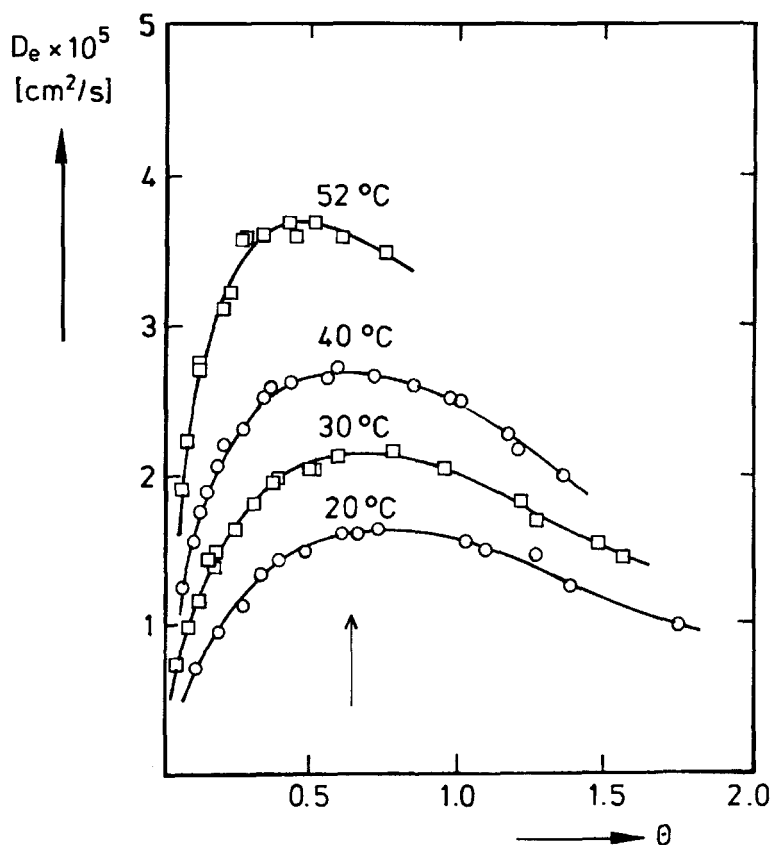


Abb. 1:

Effektive Diff.Koeff. D_e in Abhängigkeit vom Oberfl. Bedeckungsgrad Θ , Benzol/Aerosil Pressling [2]

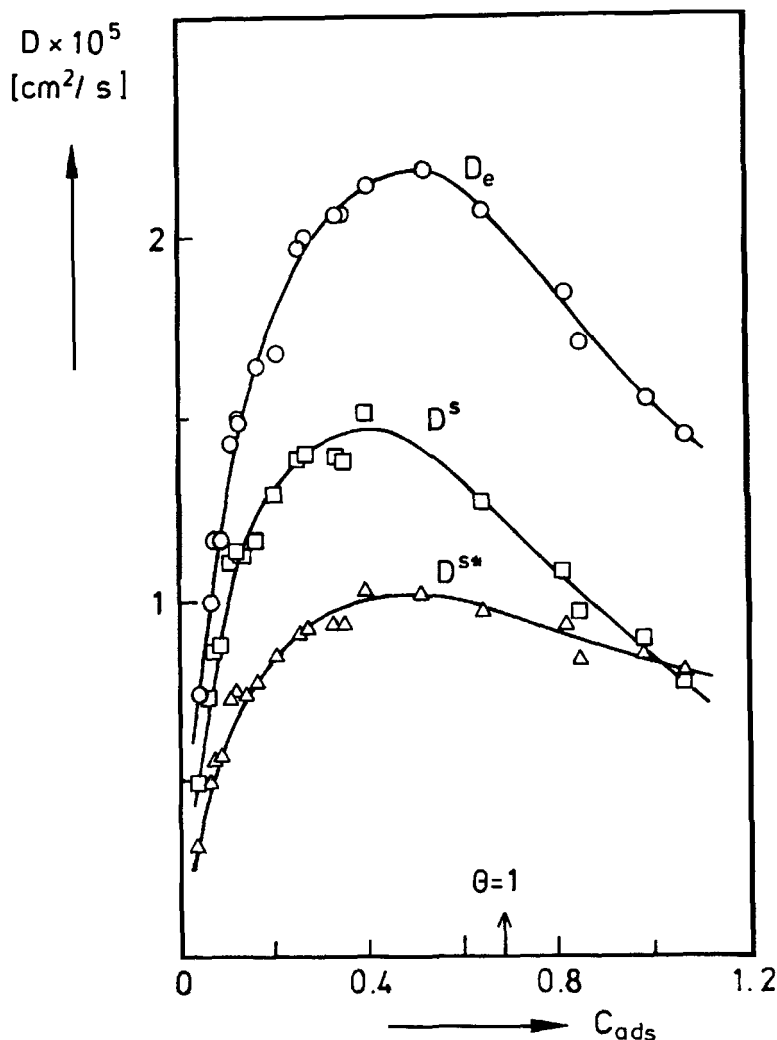


Abb. 2:

D_e -effektiver-, D^s -Oberflächen-, D^{s*} -Oberfl.Selbst-Diff.Koeff. Benzol/Aerosil Pressling, 29° C. [3]

Zur Messung von Selbst-Diff.-Koeff. wurde in unserem damaligen Arbeitskreis bereits frühzeitig die NMR Methode unter Verwendung gepulster Feldgradienten herangezogen [2, 3]. Inzwischen ist diese Methodik besonders durch eine Forschergruppe der Universität Leipzig unter Anwendung auf mikroporöse Zeolithe vielseitig weiterentwickelt worden [4, 5]. Neuerdings dient die Quadrupol Deuterium NMR beispielsweise zur Charakterisierung der Reorientierungs-Dynamik von Molekülen in porösen Netzwerken [6].

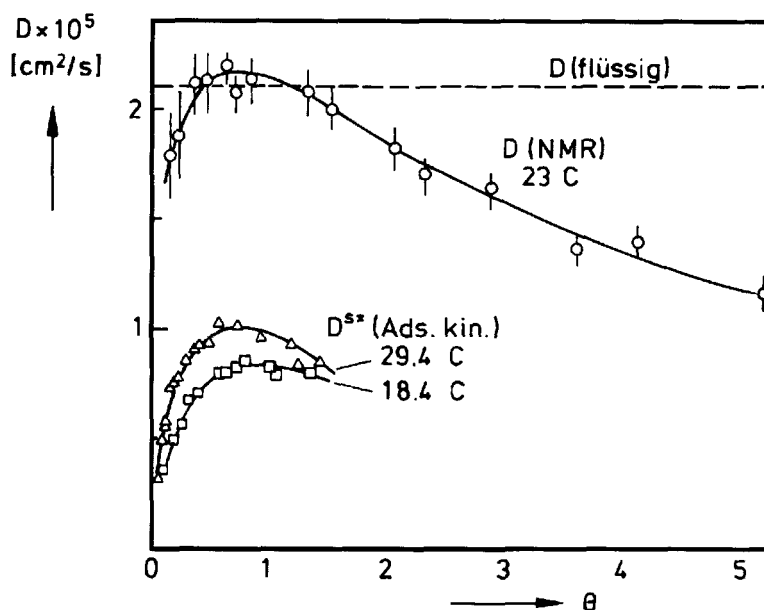


Abb. 3:

Vergleich von Selbst-Diff.Koeff. in flüssigem und an Aerosil Porenoberflächen ads.Benzol [3]

Abb. 3 ermöglicht einen Vergleich der Selbstdiffusion in flüssigem Benzol mit der an Oberflächen aufgrund von NMR und adsorptionskinetischen Messungen. Unterschiede zwischen D^{s*} aufgrund der beiden Meßmethoden können darauf zurückgeführt werden, daß der Sorptionsvorgang infolge der freiwerdenden Adsorptionswärme nicht streng isotherm verläuft. Dies beeinflusst das Adsorptions-Gleichgewicht und D^{s*} . Für die Berücksichtigung solcher Einflüsse liegt inzwischen eine vollständige mathematische Lösung vor für die Überlagerung von Adsorption und Diffusion, sowie der Wärmeleitung im Innern und des Wärmeübergangs an der äußeren Oberfläche des Pellets [7, 8, 5]. Zur Erklärung des Unterschieds zwischen $D^{s*}(\text{Ads.Kin.})$ und $D^{s*}(\text{NMR})$ wurde damals bereits darauf hingewiesen [3], daß bei den NMR Messungen das mittlere Verschiebungsquadrat in Richtung des Feldgradienten bestimmt wird. Dieser bisher nicht berücksichtigte Einfluß kann bei neuerdings verwendeten sehr viel größeren Feldgradienten wesentlich werden.

2. *Mikroporöse Feststoffe*, wie Aktivkohle, Kohlenstoff-Molekularsiebe, Zeolithe, Zeolith-Typ Phosphate. Die Diff.Koeff. liegen für diese Stoffgruppen in einem weiten Bereich von etwa 10^{-9} bis $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Zur experimentellen Bestimmung kommen besonders adsorptionskinetische Methoden und – sofern die Diff.Koeff. groß genug sind – die NMR Verfahren in Betracht.

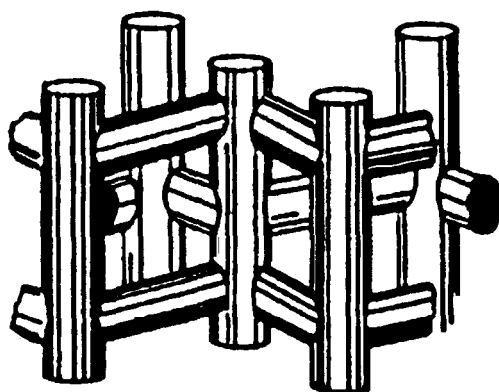
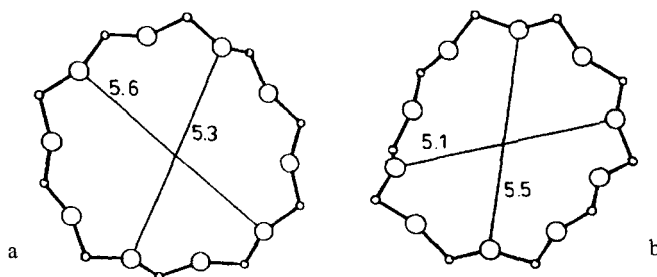


Abb. 4:

Struktur und Weite (Å)

- a) gerade Kanäle [010],
 b) zickzack Kanäle [100], in
 Silicalite/ZSM-5.

○ = Sauerstoff-Atome
 ○ = Silizium-Atome



Als typisches Beispiel möge die Diffusion von C_8H_{10} Kohlenwasserstoffen, d.h. Xylol-Isomere und Ethylbenzol, im ZSM-5 Zeolith dienen [5]. Dieser Zeolith ist in der Petrolchemie von großer Bedeutung und u. a. auch für die mögliche katalytische Umwandlung von Methanol in Benzin von Interesse. Das Si/Al-Verhältnis im ZSM-5 kann in weitem Bereich variiert werden, von im allgemeinen 20 bis über 1000 im Silicalite. Die ZSM-5 Struktur ist ausgezeichnet durch ein Netzwerk von geraden und dazu senkrecht verlaufenden Zickzack Kanälen aus 10-Ring-Sauerstoffen. Die Weite dieser Ringe liegt in der Größenordnung der Molekülabmessungen (Abb. 4). Bei Raumtemperatur betragen die Diff.Koeff. in Silicalite/ZSM-5 etwa: p-Xylol 5×10^{-15} , Ethylbenzol 10^{-15} , o-Xylol $10^{-16} m^2/s$. Die Temperaturabhängigkeit $D = D_0 \exp. (E^*/RT)$ ergibt für die Isomeren eine etwa gleiche Aktivierungsenergie E^* von etwa 30 kJ/mol. Dies zeigt, daß die Unterschiede in den Diff.Koeff. durch Entropie-Effekte in der Reorientierungs-Dynamik der Moleküle bedingt sind, die in D_0 zum Ausdruck kommen.

4. Molekular-Dynamische Simulations-Rechnungen

In letzter Zeit hat man begonnen, die Beweglichkeit sorbierter Moleküle in geordneten Porennetzwerken durch molekular-dynamische Rechnungen zu simulieren. Die ersten Beispiele betrafen die Xe [9] und CH_4 [10] Diffusion im Silicalite-ZSM-5. Hierzu

wurde die Monte Carlo Methode benutzt unter Verwendung des 6,12 Lennard-Jones Potentials für die Wechselwirkung zwischen dem sorbierten Molekül und den benachbarten 10-Ring-Sauerstoffen des Porenkanals (vgl. Abb. 4). Aus den berechneten Trajektorien wurden Selbst-Diff.Koeff. ermittelt: 298 K, Xe (\varnothing 0.44 nm), 4 Xe pro Einheitszelle, gerade Kanäle $\exists = 4.03 \cdot 10^{-9}$, zickzack Kanäle $1.26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, zum Vergleich NMR $4.00 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; CH_4 (\varnothing 0.42 nm übereinstimmend aus Rechnung und NMR $6.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Dabei liegen allerdings insofern einfache Verhältnisse vor, als es sich um geordnete Zeolith Porenstrukturen handelt. Außerdem entfallen beim Silicalite Wechselwirkungen des sorbierten Moleküls mit den sonst in Zeolithen entsprechend dem Si/Al-Verhältnis vorhandenen, auf verschiedenen Gitterplätzen befindlichen einwertigen Kationen.

5. Routine-Messung der Sorptionskinetik

So aufschlußreich solche molekular-dynamischen Simulationsrechnungen für eine theoretische Interpretation zum Mechanismus des Stofftransports sein mögen, in der Praxis kommt man natürlich um experimentelle Untersuchungen nicht herum. Vielfach liegen komplizierte, ungeordnete Porennetzwerke und biporöse Systeme vor. Unter Betriebsbedingungen können sich die Porentexturen von Adsorbentien und Katalysatoren ändern, oder es können Ablagerungen erfolgen, z. B. sog. „coke“-Bildung bei katalytischen Reaktionen.

Die NMR-Meßmethodik ist aufwendig und erfordert kostspielige Großgeräte. Praktisch wichtig sind vor allem adsorptions-kinetische Verfahren [2, 5, 11, 12]. Daneben kommen chromatographische Messungen [5] und die sog. Wicke-Kallenbach Permeations-Methode [13, 5] in Betracht. Es fehlt jedoch ein einfaches Routine-Meßverfahren zur Ermittlung der Sorptionskinetik.

Schon vor vielen Jahren wurde zur Bestimmung von Sorptions-Geschwindigkeiten eine einfache Meßmethode mit der zur Ermittlung von Diff.Koeff. erforderlichen mathematischen Auswertung veröffentlicht [12]. Hierbei befindet sich in einem konstanten Volumen das Adsorbens mit dem Adsorptiv zunächst im Gleichgewicht, das dann durch eine plötzliche Druckänderung gestört wird. Durch zeitliche Druckmessungen wird die Einstellung des neuen Gleichgewichts verfolgt. Später wurden Meßverfahren entwickelt, bei denen das Antwortsignal bei periodischen, z. B. sinusartigen Druckstörungen registriert wird [14]. Eine neuerdings angewendete „single step“-Variante schließt sich an das ursprüngliche Meßprinzip [12] an und wurde zur Ermittlung von Diff.Koeff. in Zeolith Einkristallen angewendet [15].

Zur Entwicklung eines Routinemeßverfahrens wurde die frühere Drucksprungmethode unter Verwendung eines manometrischen Differenz-Meßprinzips wieder aufgenommen. Dies hatte sich inzwischen bei einem Verfahren zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen feinteiliger oder poröser Feststoffe vielfach bewährt [16].

Im Prinzip (Abb. 5) handelt es sich bei dem sorptions-kinetischen Meßgerät um zwei gleichgroße mit Metallbälgen versehene Meßvolumina, von denen das eine die Probe

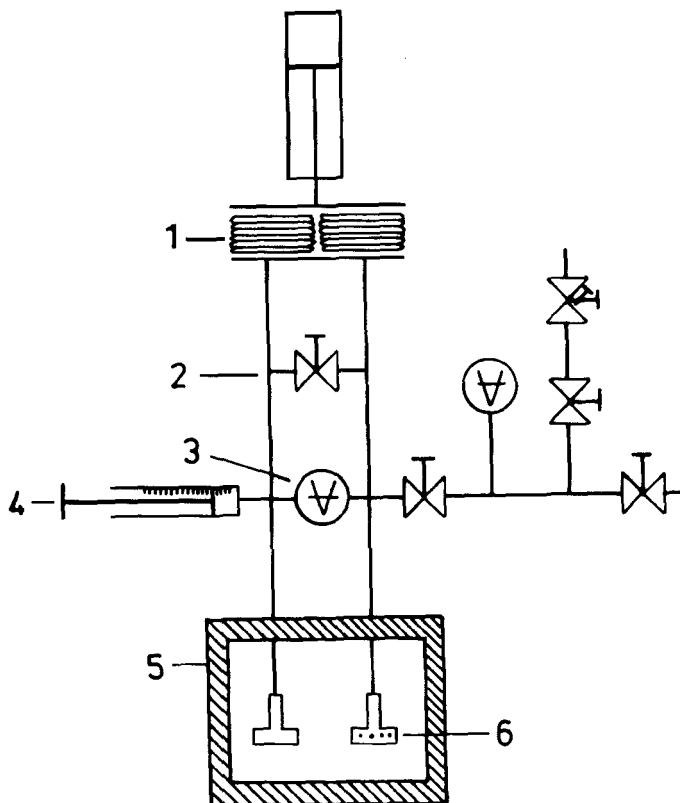


Abb. 5:

Prinzip des Differenz-manometrischen Drucksprung-Relaxations-Meßverfahrens zur Ermittlung der Sorptionskinetik.

1. Metall-Bälge, 2. Verbindungs-Ventil, 3. Differenz-Drucksensor,
4. Vorrichtung zur automat. Volumenabgleichung, 5. Thermostat,
6. Meßgefäß mit Probe.

enthält. Beide sind mit dem Adsorptiv bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gefüllt. Durch gleichartige, zum Beispiel pneumatisch ausgelöste kurzzeitige Volumenänderung der Bälge erfolgt ein Drucksprung. Anschließend wird der Relaxationsvorgang durch Messung der zeitlichen Änderung des Differenzdruckes registriert und zwar mit erheblicher größerer Genauigkeit als bei Absolutmessungen.

Der Aufbau des computer-gesteuerten Meßgeräts und die Ausarbeitung der numerischen Rechenverfahren zur Auswertung der Messungen waren Gegenstand einer sehr erfolgreichen Dissertation [17]. Das Gerät ermöglicht im einfachsten Fall die Aufnahme von ‚Fingerprints‘, die Aufschluß geben über den Stofftransport in z. B. Adsorbentien

oder Katalysatoren und über Veränderungen nach Verwendung unter Betriebsbedingungen. Bei Proben aus Festkörpern von definierter Größe und Gestalt können aus den Messungen Diffusions Koeffizienten, sowie Aussagen über die Porentextur und Transport-Mechanismen gewonnen werden. Inzwischen hat sich durch verschiedenartige Anwendungstests die Brauchbarkeit des Differenz-manometrischen Drucksprung-Relaxations-Meßgeräts erwiesen [18].

Schlußbemerkung

Es lag mir daran, in diesem Vortrag einen kurzen Überblick und Ausblick zur Thematik zu geben. Zugleich bot sich für mich, gegen Ende meiner wissenschaftlichen Tätigkeit, die Gelegenheit zu einem Rückblick auf diesem Arbeitsgebiet.

Literatur

- [1] IUPAC Recommendations, 'Reporting physical adsorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity' K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, L. Pierotti, J. Roquerol, T. Siemieniowska, Pure a. App. Chem. 57 (1985) 4, 603–619.
- [2] R. Haul und B. Boddenberg, Z. Phys. Chem. Neue Folge, 64 (1969) 78; Proc. 4th Intern. Congr. on Catalysis, Moskau 1968, paper 17.
- [3] B. Boddenberg, R. Haul, C. Oppermann, Surf. Sci. 22 (1970) 29
- [4] H. Pfeifer, 'NMR Basic Principles and Progress. Vol. 7, Springer, Berlin (1972) 53.
- [5] J. Kärger und D. M. Ruthven, 'Diffusion in Zeolithes and other Micro Porous Solids' John Wiley, New York, 1992.
- [6] B. Boddenberg, R. Burmester, Zeolites, 8 (1988) 488.
- [7] R. Haul, H. Stremming, J. Colloid Interface Sci. 97 (1984) 348.
- [8] R. Haul, H. Stremming, 'Characterization of Porous Solids', Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1988, 367–379.
- [9] S. D. Pickett, A. K. Nowack, J. M. Thomas, B. K. Petersen, J. F. P. Swift, A. K. Cheetham, C. J. J. den Ouden, B. Smit, M. F. Post, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1233.
- [10] P. Demontis, E. S. Fois, G. B. Suffritti, S. Quartieri, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4329.
- [11] R. M. Barrer, 'Diffusion in and through Solids', Univ. Press, Cambridge, 1951.
- [12] R. Haul, R. F. Schöning, Naturwiss. 40 (1953) 507; P. C. Carman, R. Haul, Proc. Roy. Soc. A. 209 (1954) 38.
- [13] E. Wicke, R. Kallenbach, Kolloid Z. 97 (1941) 135.
- [14] Y. Yasuda, J. Phys. Chem. 80 (1976) 1867
- [15] N. G. van den Begin, L. V. C. Rees, Proc. Intern. Zeolithe Conf., Amsterdam, 1989, p. 915.
- [16] R. Haul, G. Dümbgen, Chem. Ing. Tech., 8 (1963) 586.
- [17] V. Lerch, Dissertation, Univ. Hannover, 1993. Abt. Prof. Dr. Hesse, Inst. f. Techn. Chemie.
- [18] V. Lerch, D. Hesse, R. Haul, Publikationen in Vorbereitung.

Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. habil. Robert Haul
Schillingstraße 5 · 30625 Hannover